

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-103357  
 (43)Date of publication of application : 09.04.2002

(51)Int.CI. B29C 41/26  
 B29C 41/28  
 B29C 41/32  
 B29C 41/52  
 C08J 5/18  
 G02B 1/11  
 G02B 5/30  
 G02F 1/1335  
 // B29K 1:00  
 B29L 7:00  
 C08L 1:12

(21)Application number : 2001-067038 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD  
 (22)Date of filing : 09.03.2001 (72)Inventor : TSUJIMOTO TADAHIRO

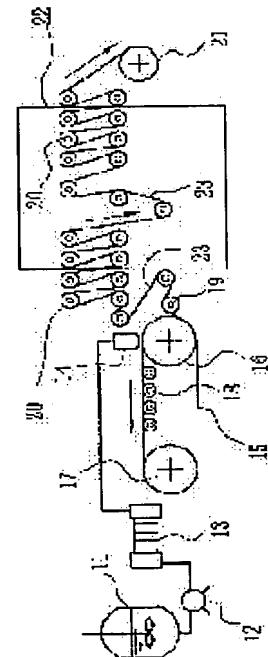
(30)Priority  
 Priority number : 2000221700 Priority date : 24.07.2000 Priority country : JP

## (54) SOLUTION FILM-MAKING METHOD AND POLARIZING PLATE, ETC.

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the foaming of dope, to peel a dried film easily from casting support, and to improve flatness in a solution film-making method for producing a protective film for a polarizing plate.

SOLUTION: A mixing tank 11 is connected to a casting die 14 through a pump 12 and a filter 13. A casting band 15 is wound onto a casting part side rotary drum 16 and a non-casting part side rotary drum 17, and a plurality of guide rolls 18 are fitted between the drums 16 and the drum 17. Since the casting die 14 and the casting band 15 are fitted so that the variation width of the distance between them is 500  $\mu$ m or below, the dope is cast uniformly to obtain a film 23 of good flatness.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-103357

(P2002-103357A)

(43)公開日 平成14年4月9日 (2002.4.9)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
B 2 9 C 41/26		B 2 9 C 41/26	2 H 0 4 9
41/28		41/28	2 H 0 9 1
41/32		41/32	2 K 0 0 9
41/52		41/52	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	CEP	C 0 8 J 5/18	4 F 2 0 5

審査請求 未請求 請求項の数29 OL (全18頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-67038(P2001-67038)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(22)出願日 平成13年3月9日 (2001.3.9)

(72)発明者 辻本 忠宏

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

(31)優先権主張番号 特願2000-221700(P2000-221700)

フィルム株式会社内

(32)優先日 平成12年7月24日 (2000.7.24)

(74)代理人 100075281

弁理士 小林 和憲

(33)優先権主張国 日本 (JP)

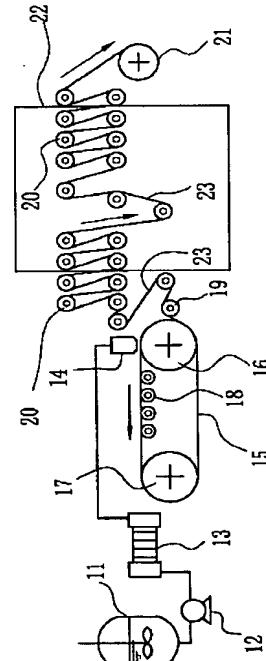
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 溶液製膜方法及び偏光板等

(57)【要約】

【課題】 偏光板の保護膜等を製造する溶液製膜方法において、ドープが発泡することなく、乾燥膜の流延支持体からの剥離性が良好で、かつ、平面性も良好できるようになる。

【解決手段】 ミキシングタンク11は、送液ポンプ12及びフィルタ13を介して流延ダイ14に連結されている。流延バンド15は流延部側回転ドラム16及び非流延部側回転ドラム17に巻き掛けられており、また、流延部側回転ドラム16と非流延部側回転ドラム17との間にはガイドロール18が複数設けられている。流延ダイ14と流延バンド15とは、その距離の変動幅が50.0  $\mu$ m以下になるように取り付けられているため、ドープが均一に流延されて平面性が良好なフィルム23が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 流延ダイより流延支持体上にドープを流延してフィルムを製造する方法において、該流延支持体温度の幅方向分布を均一にすることを特徴とする溶液製膜方法。

【請求項2】 前記流延支持体のドープ流延部分と非流延部分との温度差が5°C以下である請求項1に記載の溶液製膜方法。

【請求項3】 前記流延支持体の左右の温度差が5°C以下である請求項1または2に記載の溶液製膜方法。

【請求項4】 前記流延支持体に流延ドラム又は流延バンドを用い、流延ドラムの内部又は流延バンドを駆動、支持する回転ドラムの内部に熱媒体を流通させて流延支持体温度の幅方向分布を均一にする請求項1ないし3のいずれか1つに記載の溶液製膜方法。

【請求項5】 前記流延されたドープと流通する熱媒体との間の総括伝熱係数が100～3000 kcal/m<sup>2</sup>·hr·°Cである請求項4に記載の溶液製膜方法。

【請求項6】 前記流延支持体に流延バンドを用い、流延部直前の流延バンドを幅方向に均一に冷却するとともに、流延部直前以外の流延バンドを幅方向に均一に加熱する請求項4または5に記載の溶液製膜方法。

【請求項7】 前記流延バンドの流延部側の回転ドラムに冷却熱媒体を流通させるとともに、非流延部側の回転ドラムに加熱媒体を流通させ、冷却熱媒体温度が-10～30°Cであり、加熱媒体温度が15～80°Cである請求項4ないし6のいずれか1つに記載の溶液製膜方法。

【請求項8】 前記流延ドラム又は流延バンドを駆動、支持する回転ドラムの内部に形成された熱媒体の流路と表面との間の厚さが5～50mmである請求項4ないし7のいずれか1つに記載の溶液製膜方法。

【請求項9】 前記流延バンドの厚さが0.5～2.0mmである請求項4ないし8のいずれか1つに記載の溶液製膜方法。

【請求項10】 前記流延バンドと回転ドラムとの接触時間が非接触時間の6%以上であることを特徴とする請求項4に記載の溶液製膜方法。

【請求項11】 流延ダイの先端と流延支持体との間の距離の変動が500μm以下であることを特徴とする請求項1ないし10のいずれか1つに記載の溶液製膜方法。

【請求項12】 流延ダイの先端と流延支持体との間の距離の変動率、流延ドープの送液量の変動率、流延支持体の移動速度の変動率、および流延リボン前後の圧力差の変動率がいずれも2%以下であることを特徴とする請求項1ないし11のいずれか1つに記載の溶液製膜方法。

【請求項13】 前記ドープの流延後からフィルム巻取りまでの間に、流延ダイの先端と流延支持体との間の距離の変動値、流延ドープの送液量の変動値、流延支持体

の移動速度の変動値、および流延リボン前後の圧力差の変動値の少なくとも1つの変動値を検出し、この変動値に基づき変動を抑えることを特徴とする請求項1ないし12のいずれか1つに記載の溶液製膜方法。

【請求項14】 前記ドープが、セルロースアシレート溶液であり、該セルロースアシレートの6位のアシル基置換度Xが残余の置換度Yとの関係において下記(1)の関係を満たすことを特徴とする請求項1ないし13のいずれか1つに記載の溶液製膜方法。

$$X \geq 0.7, X + Y \geq 2.71 \dots (1)$$

【請求項15】 前記セルロースアシレートが、セルローストリアセテートであることを特徴とする請求項14に記載の溶液製膜方法。

【請求項16】 前記ドープがセルロースアシレート溶液であり。その溶媒が酢酸メチル、ケトン類及びアルコール類からなり、その溶媒比率が酢酸メチルが20～90重量%、ケトン類が5～60重量%、アルコール類が5～30重量%である請求項1ないし15のいずれか1つに記載の溶液製膜方法。

【請求項17】 前記ドープがセルロースアシレート溶液であり、かつ、少なくとも一種の可塑剤をセルロースアシレートに対して0.1～20重量%含有していることを特徴とする請求項1ないし16のいずれか1つに記載の溶液製膜方法。

【請求項18】 前記ドープがセルロースアシレート溶液であり、かつ、少なくとも一種の紫外線吸収剤をセルロースアシレートに対して0.001～5重量%含有していることを特徴とする請求項1ないし17のいずれか1つに記載の溶液製膜方法。

【請求項19】 前記ドープがセルロースアシレート溶液であり、かつ、少なくとも一種の微粒子粉体をセルロースアシレートに対して0.001～5重量%含有していることを特徴とする請求項1ないし18のいずれか1つに記載の溶液製膜方法。

【請求項20】 前記ドープがセルロースアシレート溶液であり、かつ、少なくとも一種の離型剤をセルロースアシレートに対して0.001～2重量%含有していることを特徴とする請求項1ないし19のいずれか1つに記載の溶液製膜方法。

【請求項21】 前記ドープがセルロースアシレート溶液であり、かつ、少なくとも一種のフッ素系界面活性剤をセルロースアシレートに対して0.002～2重量%含有していることを特徴とする請求項1ないし20のいずれか1つに記載の溶液製膜方法。

【請求項22】 前記溶液製膜法において、流延工程で2種類以上のセルロースアシレート溶液を共流延する製造工程である請求項1ないし21のいずれか1つに記載の溶液製膜方法。

【請求項23】 前記溶液製膜方法において、流延工程で1種類以上のセルロースアシレート溶液を逐次重層流

延し、流延乾燥されたドープの残留溶剤の量が10～150重量%であるときに次の溶液を重層して流延することを特徴とする請求項1ないし22のいずれか1つに記載の溶液製膜方法。

【請求項24】前記溶液製膜方法において、流延工程で1種類以上のセルロースアシレート溶液を逐次重層流延し、流延乾燥されたセルロースアシレート溶液の温度が0～40°Cであるときに引き続いて次のセルロースアシレート溶液を重層して流延することを特徴とする請求項1ないし23のいずれか1つに記載の溶液製膜方法。

【請求項25】前記溶液製膜方法において、流延支持体上および支持体から剥離後のセルロースアシレートフィルムを乾燥する際に前記セルロースアシレートフィルムに伝達される熱エネルギーが総括伝熱が5～200kcal/m<sup>2</sup>·hr·°Cの範囲の伝熱速度で伝達されることを特徴とする請求項1ないし24のいずれか1つに記載の溶液製膜方法。

【請求項26】請求項1ないし25のいずれか1つに記載の溶液製膜方法により製膜されたフィルムを用いて構成したことを特徴とする偏光板用保護膜。

【請求項27】請求項1ないし25のいずれか1つに記載の溶液製膜方法により製膜されたフィルムを用いて構成したことを特徴とする偏光板。

【請求項28】請求項1ないし25のいずれか1つに記載の溶液製膜方法により製膜されたフィルムを用いて構成したことを特徴とする光学機能性膜。

【請求項29】請求項1ないし25のいずれか1つに記載の溶液製膜方法により製膜されたフィルムを用いて構成したことを特徴とする液晶表示装置。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、溶液製膜方法並びにこの方法により製膜したフィルムを用いた偏光板等に関するものである。

##### 【0002】

【従来の技術】セルロースエステル（セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート及びセルロースアセテートプロピオネートが含まれ）フィルムは、透明性がよく、機械的強度が大きく、かつ、湿度の変化及び熱にともなう寸法変動が小さい（寸法安定性がよい）ので、写真感光材料、偏光板の保護膜などに広く用いられている。

【0003】このようなセルロースエステルフィルムは、溶液製膜方法により製造されており、この溶液製膜方法は、ドープ（有機溶媒に溶かしたポリマー溶液）を流延ダイから、鏡面仕上げを施した金属から成る流延支持体、例えば、流延バンド、流延ドラム上に流延し、その後乾燥固化して剥ぎ取ることにより製膜するものである。

##### 【0004】

このような溶液製膜方法においては、流延

支持体上のドープの乾燥時間を短縮することが、流延速度を上げるために必要である。流延支持体上のドープの乾燥時間を短縮する方法として、従来、乾燥風量を増加させたり、乾燥風温度を上昇させたりすることが行われていた。

##### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、乾燥風量を増加させたり、乾燥風温度を上昇させたりすると、支持体温度が上昇し、流延ドープの端部に発泡が起こり、結果的に流延支持体からの剥離不良が発生するものであった。

【0006】また、極度に乾燥風量を増加させると、流延直後の面状が悪化し、その結果、製品として平面性が悪化するものであった。

【0007】本発明は、以上の問題点を解決するためになされたもので、ドープが発泡することなく、乾燥膜の流延支持体からの剥離性が良好で、かつ、平面性も良好な溶液製膜方法及び溶液製膜装置を提供することを目的とする。

##### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成するために鋭意研究し、ドープ端部の蒸気圧が上昇することにより、ドープ端部に発泡が発生することを見出した。そして、さらに鋭意研究し、ドープ端部の蒸気圧が上昇しない方法を見出し、本発明を完成させたものである。

【0009】すなわち、本発明による溶液製膜方法は、流延ダイより流延支持体上にドープを流延してフィルムを製造する方法において、該流延支持体温度の幅方向分布を均一にすることを特徴として構成されている。

【0010】本発明の溶液製膜方法においては、流延支持体の幅方向の温度を均一にしており、ドープが流延された部分と流延されていない部分との温度差を小さくすることにより、ドープ端部における蒸発を防止している。

【0011】また、流延ダイの先端と流延支持体との間の距離の変動が500μm以下であることが好ましい。

【0012】流延ダイの先端と流延支持体との間の距離の変動率、流延ドープの送液量の変動率、流延支持体の移動速度の変動率、および流延リボン前後の圧力差の変動率がいずれも2%以下であることが好ましい。また、前記ドープの流延後からフィルム巻取りまでの間に、流延ダイの先端と流延支持体との間の距離の変動値、流延ドープの送液量の変動値、流延支持体の移動速度の変動値、および流延リボン前後の圧力差の変動値の少なくとも1つの変動値を検出し、この変動値に基づき変動を抑えることが好ましい。

【0013】本発明は、前記ドープがセルロースアシレート溶液であり、該セルロースアシレートの6位のアシル基置換度Xが残余の置換度Yとの関係において、X≥

0.7,  $X+Y \geq 2.71$  の関係を満たすことが好ましい。また、前記セルロースアシレートが、セルローストリニアセテートであることが好ましい。

【0014】前記ドープがセルロースアシレート溶液であり。その溶媒が酢酸メチル、ケトン類及びアルコール類からなり、その溶媒比率が酢酸メチルが20~90重量%、ケトン類が5~60重量%、アルコール類が5~30重量%であることが好ましい。

【0015】前記ドープがセルロースアシレート溶液であり、かつ、少なくとも一種の可塑剤をセルロースアシレートに対して0.1~20重量%含有していることが好ましい。また、少なくとも一種の紫外線吸収剤をセルロースアシレートに対して0.001~5重量%含有していることが好ましい。さらに、少なくとも一種の微粒子粉体をセルロースアシレートに対して0.001~5重量%含有していることが好ましい。さらには、少なくとも一種の離型剤をセルロースアシレートに対して0.001~2重量%含有していることが好ましい。また、少なくとも一種のフッ素系界面活性剤をセルロースアシレートに対して0.002~2重量%含有していることが好ましい。

【0016】また本発明の溶液製膜法は、流延工程で2種類以上のセルロースアシレート溶液を共流延する製造工程も含まれる。

【0017】前記溶液製膜方法において、流延工程で1種類以上のセルロースアシレート溶液を逐次重層流延し、流延乾燥されたドープの残留溶剤の量が10~150重量%であるときに次の溶液を重層して流延することが好ましい。また、前記溶液製膜方法において、流延工程で1種類以上のセルロースアシレート溶液を逐次重層流延し、流延乾燥されたセルロースアシレート溶液の温度が0~40°Cであるときに引き続いて次のセルロースアシレート溶液を重層して流延することが好ましい。さらに、前記溶液製膜方法において、流延支持体上および支持体から剥離後のセルロースアシレートフィルムを乾燥する際に前記セルロースアシレートフィルムに伝達される熱エネルギーが総括伝熱が5~200kcal/m<sup>2</sup>·hr·°Cの範囲の伝熱速度で伝達されることが好ましい。

【0018】本発明の溶液製膜法により製膜されたフィルムを、偏光板保護膜、偏光板、光学機能性膜、液晶表示装置として用いることが好ましい。この場合には、耐久性に優れたものが得られる。

【0019】

【発明の実施の形態】 [セルロースエステル] 本発明の溶液製膜方法は、セルロースエステルフィルム等の製膜に用いることができ、このセルロースエステルとしては、セルロースの低級脂肪酸エステル（例：セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレートおよびセルロースアセテートプロピオネート）が代表的である。

低級脂肪酸は、炭素原子数6以下の脂肪酸を意味する。セルロースアセテートには、セルローストリニアセテート（TAC）やセルロースジアセテート（DAC）が含まれる。

【0020】セルロースのモノマー単位においては、3箇所の水酸基が酢酸とエステル化されて、アセテートを形成する。しかしながら、セルロースアセテートは、エステル化された位置によってドープ調整用の溶媒への溶解性が異なる。セルロースの6員環に結合している2,3位の水酸基がエステル化される場合より、6位（-CH<sub>2</sub>OH）の水酸基がエステル化された方が溶媒への溶解性が向上する。本発明において6位の水酸基の置換度をX、2,3位の水酸基の置換度の合計をYとした場合、 $X \geq 0.7$ ,  $X+Y \geq 2.71$  が好ましい。より好ましくは、 $X \geq 0.8$ ,  $X+Y \geq 2.73$  である。

【0021】[溶媒] ドープに用いる溶媒としては、低級脂肪族炭化水素の塩化物や低級脂肪族アルコールが一般に使用される。低級脂肪族炭化水素の塩化物の例としては、メチレンクロライドを挙げることができる。低級脂肪族アルコールの例には、メタノール、エタノール、n-ブロピルアルコール、イソブロピルアルコールおよびn-ブタノールが含まれる。その他の溶剤の例としては、ハロゲン化炭化水素を実質的に含まない、アセトン、炭素原子数4から12までのケトンとしては、例えばメチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサン及びメチルシクロヘキサンが含まれ、炭素原子数3から12までのエステルとしては、例えばギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸ペンチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸ペンチル及び2-エトキシエチルアセテート等が含まれ、炭素原子数1から6までのアルコールとしては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソブロパノール、1-ブタノール、t-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、2-メトキシエタノール及び2-ブトキシエタノール等が含まれ、炭素原子数が3から12までのエーテルとしては、例えばジイソブロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソール及びフェネトール等が含まれ、また炭素原子数が5から8までの環状炭化水素類としてはシクロヘキサン、シクロヘキサン、シクロヘプタン及びシクロオクタン等が含まれる。本発明においては、以上のような溶媒の中で、塩化メチレン、アセトン、酢酸メチル及びジオキソランの内から選ばれる溶媒又はこれらの混合物を主溶媒とすることが好ましい。

【0022】また、溶媒には、酢酸メチルを主溶媒に用いて、さらにケトン類、アルコール類を添加した混合溶媒をドープ調製溶媒に用いることが、セルロースアシレートの溶解性の点から好ましい。この場合、酢酸メチルを20~90重量%、ケトン類を5~60重量%、アル

コール類を5～30重量%の混合比で用いることが好ましい。

【0023】[可塑剤] 本発明で用いることのできる添加剤としては特に限定はない。本発明で用いることのできる可塑剤としては特に限定はないが、リン酸エステル系では、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート等、フタル酸エステル系では、ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート等、グリコール酸エステル系では、トリアセチン、トリブチリン、ブチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等を単独あるいは併用するのが好ましい。さらに、特開平11-80381号公報、同11-124445号公報、同11-248940号公報に記載されている可塑剤も添加することができる。これら可塑剤は、セルロースアシレートに対して0.1～20重量%を含むようにドープ中に混合することが望ましい。

【0024】[紫外線吸収剤] また、ドープには、紫外線吸収剤を添加することもできる。特に、好ましくは一種または二種以上の紫外線吸収剤を含有することである。液晶用紫外線吸収剤は、液晶の劣化防止の観点から、波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ、液晶表示性の観点から、波長400nm以上の可視光の吸収が少ないものが好ましい。例えば、オキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物などが挙げられる。特に好ましい紫外線吸収剤は、ベンゾトリアゾール系化合物やベンゾフェノン系化合物である。中でも、ベンゾトリアゾール系化合物は、セルロースエステルに対する不要な着色が少ないとから、好ましい。さらには、特開平8-29619号公報に記載されているベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤、あるいは同8-239509号公報に記載されている紫外線吸収剤も添加することができる。その他、公知の紫外線吸収剤を添加しても良い。これら紫外線吸収剤は、セルロースアシレートに対して0.001～5重量%を含むようにドープ中に混合することが望ましい。例えば、特開平8-29619号公報に記載されているベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤、あるいは同8-239509号公報に記載されている紫外線吸収剤も添加することができる。

【0025】好ましい紫外線防止剤として、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、2, 2-チオジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレートなどが挙げられる。特に、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]が最も好ましい。また例えば、N, N'-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジンなどのヒドラジン系化合物の金属不活性剤やトリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイトなどのリン系加工安定剤を併用してもよい。これらの化合物の添加量は、セルローストリアセテートに対して重量割合で1ppm～1.0%が好ましく、10～1000ppmが更に好ましい。

【0026】[微粒子粉体] ドープには、フィルムの易滑性や高湿度下での耐接着性の改良のために微粒子粉体であるマット剤を使用することができる。マット剤の表面の突起物の平均高さが0.005～10μmが好ましく、より好ましくは0.01～5μmである。また、その突起物は表面に多数ある程良いが、必要以上に多いとヘイズとなり問題である。使用されるマット剤としては、無機化合物、有機化合物ともに使用可能である。無機化合物としては、硫酸バリウム、マンガンコロイド、二酸化チタン、硫酸ストロンチウムバリウム、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化錫、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、カオリン、硫酸カルシウムなどの無機物の微粉末があるが、さらに例えば湿式法やケイ酸のゲル化より得られる合成シリカ等の二酸化ケイ素やチタンスラッグと硫酸により生成する二酸化チタン(ルチル型やアナタース型)等が挙げられる。また、粒径の比較的大きい、例えば20μm以上の無機物から粉碎した後、分級(振動ろ過、風力分級など)する

ことによっても得られる。有機化合物としては、ポリテトラフルオロエチレン、セルロースアセテート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエチレンカーボネート、アクリルスチレン系樹脂、シリコーン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ベンゾグアナミン系樹脂、メラミン系樹脂、ポリオレフィン系粉末、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、或いはポリフ化エチレン系樹脂、澱粉等の有機高分子化合物の粉碎分級物もあげられる。あるいは又懸濁重合法で合成した高分子化合物、スプレードライ法あるいは分散法等により球型にした高分子化合物、または無機化合物を用いることができる。また、微粒子粉体は、あまり多量に添加するとフィルムの柔軟性が損なわれるなどの弊害も生じるため、セルローストリニアセテートに対して0.01~5重量%含有していることが好ましい。

【0027】また、ドープには、離型操作を容易にするための離型剤を添加することもできる。離型剤には、高融点のワックス類、高級脂肪酸およびその塩やエステル類、シリコーン油、ポリビニルアルコール、低分子量ポリエチレン、植物性タンパク質誘導体などが挙げられるが、これらに限定されない。離型剤の添加量は、フィルムの表面の光沢や平滑性に影響を及ぼすため、セルローストリニアセテートに対して0.001~2重量%含有していることが好ましい。

【0028】ドープには、フッ素系界面活性剤を添加することもできる。フッ素系界面活性剤は、フルオロカーボン鎖を疎水基とする界面活性剤であり、表面張力を著しく低下させるため有機溶媒中の塗布剤や、帯電防止剤として用いられる。フッ素系界面活性剤としては、 $C_8 F_{17} CH_2 CH_2 O - (CH_2 CH_2 O)_{10} - OSO_3 Na$ 、 $C_8 F_{17} SO_2 N (C_3 H_7) (CH_2 CH_2 O)_{16} - H$ 、 $C_8 F_{17} SO_2 N (C_3 H_7) CH_2 COOK$ 、 $C_7 F_{15} COONH_4$ 、 $C_8 F_{17} SO_2 N (C_3 H_7) (CH_2 CH_2 O)_4 - (CH_2)_4 - SO_3^- Na$ 、 $C_8 F_{17} SO_2 N (C_3 H_7) - (CH_2)_3 - N^+ (CH_3)_3 \cdot I^-$ 、 $C_8 F_{17} SO_2 N (C_3 H_7) CH_2 CH_2 CH_2 N^+ (CH_3)_2 - CH_2 COO^-$ 、 $C_8 F_{17} CH_2 CH_2 O (CH_2 CH_2 O)_{16} - H$ 、 $C_8 F_{17} CH_2 CH_2 O (CH_2)_3 - N^+ (CH_3)_3 \cdot I^-$ 、 $H (CF_2)_8 - CH_2 CH_2 OCOC H_2 CH (SO_3^-) COOCH_2 CH_2 CH_2 CH_2 - (CF_2)_8 - H$ 、 $H (CF_2)_6 CH_2 CH_2 O (CH_2 CH_2 O)_{16} - H$ 、 $H (CF_2)_8 CH_2 CH_2 O (CH_2)_3 - N^+ (CH_3)_3 \cdot I^-$ 、 $H (CF_2)_8 CH_2 CH_2 OCOC H_2 CH_2 CH_2 CH_2 C_8 F_{17}$ 、 $C_9 F_{17} - C_6 H_4 - SO_2 N (C_3 H_7) (CH_2 CH_2 O)_{16} - H$ 、 $C_9 F_{17} - C_6 H_4 - CSO_2 N (C_3 H_7) - (CH_2)_3 - N^+ (CH_3)_3 \cdot I^-$ などが挙げられるが、これ

らに限定される訳ではない。フッ素系界面活性剤の添加量は、セルローストリニアセテートに対して0.002~2重量%含有していることが好ましい。

【0029】また、ドープには、必要に応じて更に種々の添加剤を溶液の調整前から調整後のいずれかの段階で添加してもよい。カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属の塩などの熱安定剤、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、油剤などである。

【0030】【膨潤工程】始めに、前記セルローストリニアセテート粒子と溶媒とを混合し、セルローストリニアセテート粒子を溶媒により膨潤させる膨潤工程をおこなう。膨潤工程の温度は、-10~55°Cであることが好ましい。通常は室温で実施する。セルローストリニアセテートと溶媒との比率は、最終的に得られる溶液の濃度に応じて決定する。一般に、混合物中のセルローストリニアセテートの量は、5~30重量%であることが好ましく、8~20重量%であることがさらに好ましく、10~15重量%であることが最も好ましい。溶媒とセルローストリニアセテートとの混合物は、セルローストリニアセテートが充分に膨潤するまで攪拌することが好ましい。また、膨潤工程において、溶媒とセルローストリニアセテート以外の成分、例えば、可塑剤、劣化防止剤、染料や紫外線吸収剤を添加してもよい。

【0031】【加熱工程】次に、上記ドープを130°C以上に加熱する加熱工程を行う。加熱温度は、130°C以上、望ましくは160°C以上、最も望ましくは180°C以上である。しかしながら、250°Cを超えると、ドープ中のセルローストリニアセテートの分解が生じるため、フィルムの品質が損なわれ、好ましくはない。この場合において、加熱速度は、1°C/分以上であることが好ましく、2°C/分以上であることがより好ましく、4°C/分以上であることがさらに好ましく、8°C/分以上であることが最も好ましい。加熱速度は、速いほど好ましいが、10000°C/秒が理論的な上限であり、1000°C/秒が技術的な上限であり、そして100°C/秒が実用的な上限である。なお、加熱速度とは、加熱を開始する時の温度と最終的な加熱温度との差を、加熱開始時から最終的な加熱温度に達するまでの時間で割った値である。加熱方法は、オートクレーブ方式、多管式熱交換器、スクリュー押し出し機、スタチックミキサーなどの何れの方法であっても良い。

【0032】また、加熱時間は、20秒以上4時間以下が好ましい。加熱時間が20秒に満たない場合、加熱溶解したドープに不溶解物が残存して高品質なフィルムを作製することができない。また、この不溶解物を沪過により取り除く場合でも、沪過寿命が極端に短くなることにより不利である。加熱時間の始期は、目的温度に達したときから測定するものとし、終期は、目的温度から冷却を開始したときとする。なお、装置の冷却は、自然冷却であっても良いし、強制的な冷却であっても良い。

【0033】[加圧工程] 上記加熱工程において、溶液が沸騰しないように調整された圧力下で、溶媒の大気圧における沸点以上の温度までドープを加熱することが好ましい。加圧することによって、ドープの発泡を防止して、均一なドープを得ることができる。この時、加圧する圧力は、加熱温度と溶媒の沸点との関係で決定する。

【0034】[冷却工程] 上記ドープを、加熱工程の前に、-100~-10°Cに冷却する冷却工程を行うことも、光学的性質が良好なフィルムを得るために有効である。常温で容易に溶解し得ない系と、不溶解物の多くなる系では、冷却または加熱あるいは両者を組み合わせて用いると、良好なドープを調製できる。冷却することにより、セルローストリアセテート中に溶媒を急速かつ有效地に浸透せしめることができ溶解が促進される。有効な温度条件は-100~-10°Cである。冷却工程においては、冷却時の結露による水分混入を避けるため、密閉容器を用いることが望ましい。また、冷却時に減圧すると、冷却時間を短縮することができる。減圧を実施するためには、耐圧性容器を用いることが望ましい。また、この冷却工程は、上記加熱工程の後に実施することも本発明において有効である。なお、溶解が不充分である場合は、冷却工程から加熱工程までを繰り返して実施してもよい。溶解が充分であるかどうかは、目視により溶液の外観を観察して判断できる。

【0035】本発明の溶液製膜方法を実施する溶液製膜装置の一実施形態を図面を参照して説明する。図1は流延支持体として流延バンドを用いた溶液製膜ラインの概略図である。

【0036】図1において、ミキシングタンク11にセルローストリアセテート、添加剤及び溶剤などを投入してドープを調製する。このミキシングタンク11は、送液ポンプ12及びフィルタ13を介して流延ダイ14に連結されている。流延ダイ14の下方には、ステンレススチール製の流延バンド15が配置されており、流延バンド15は流延部側回転ドラム16及び非流延部側回転ドラム17に巻き掛けられており、また、流延部側回転ドラム16と非流延部側回転ドラム17との間にはガイドロール18が複数設けられている。さらに、流延バンド15の上方及び下方には、流延バンド15上に流延されたドープに熱風を吹付けて乾燥させるための、乾燥風吹付け手段(図示せず)が設けられている。

【0037】ドープを流延させる際に、流延ダイ14と流延バンド15との間隔が変動すると均一なフィルムを得ることが困難になる。そこで、本発明において流延ダイ14と流延バンド15との距離の変動が500μm以下であることが好ましい。より好ましくは、200μm以下である。距離の変動が500μmを越えるとドープの流延が不均一になり、ドープ乾燥後のフィルムの平面性が悪化する。また、この距離の変動は、流延ダイ14と流延バンド15との間にセンサー(図示しない)を設

けるなどの公知のいずれの方法で測定しても良い。センサーが計測した値が、500μmを超えた場合には、以降に形成されるフィルムは不良品であるので製膜ラインを停止し、再度流延ダイ14と流延バンド15との設置方法を変更する必要がある。

【0038】高速で流延される際、流延ダイ14の吐出口から流延バンド15に着地するまでドープの膜(以下、リボンと称する)はわずかな外乱によっても振動したり、大きな外乱があれば場合によっては破断ことがある。リボンの振動は流延ダイの先端と流延支持体との間の距離の変動値、流延ドープの送液量の変動値、流延支持体の移動速度の変動値、および流延リボン前後の圧力差の変動値などにより生ずる。このリボンの振動は流延製膜したフィルムに段状ムラと呼ばれる周期的な厚みムラを生じせしめフィルムの品質上問題となる。このような品質上の問題を生じせしめないためにはが流延ダイの先端と流延支持体との間の距離の変動値、流延ドープの送液量の変動値、流延支持体の移動速度の変動値、および流延リボン前後の圧力差の変動値がいずれも2%以下とすることがぞましい。さらに好ましくは1%以下とすることにより高品質なフィルムの製造が可能となる。

【0039】流延ドープの流量変動は流量計もしくは圧力計により検出し、その変動量あるいはその変動値をフーリエ変換したパワースペクトルのように演算した結果が基準値内に入っているかどうかを監視することが品質管理上、のぞましい。流量、圧力変動値を計測する機器は十分な領域までの周波数応答特性を有していることがのぞましく、その周波数範囲は1ヘルツから1000ヘルツである。流量変動値が2%を超える場合には流量変動を吸収するバッファータンクなどを設置する必要がある。

【0040】流延リボン前後の圧力変動値も同様に圧力計により検出し、その変動量あるいはその変動値をフーリエ変換したパワースペクトルのように演算した結果が基準値内に入っているかどうかを監視することが品質管理上、のぞましい。圧力変動値を計測する機器は十分な領域までの周波数応答特性を有していることがのぞましく、その周波数範囲は1ヘルツから1000ヘルツである。圧力変動値が2%を超える場合には乾燥風の風量を低下させたり、送風機と吹き出し口との間にバッファータンクを設置したダクトにすることが必要になる。

【0041】流延支持体の移動速度の変動についても速度検出装置、例えばロータリーエンコーダーなどの装置により検出し、その変動量あるいはその変動値をフーリエ変換したパワースペクトルのように演算した結果が基準値内に入っているかどうかを監視することが品質管理上、のぞましい。流量、圧力変動値を計測する機器は十分な領域までの周波数応答特性を有していることがのぞましく、その周波数範囲は1ヘルツから1000ヘルツで

ある。流延支持体の移動速度の変動値が2%を超える場合には、モーター減速比などを変更することが必要になる。

【0042】流延部側回転ドラム16及び非流延部側回転ドラム17の内部には、熱媒体を流通させる流路（図示せず）が形成されており、この流路に熱媒体を流通させることにより、流延バンド15の幅方向の温度を均一にするようになっている。

【0043】前記流延ダイ14側の流延部側回転ドラム16に隣接して剥ぎ取りロール19が設けられ、さらに多数のガイドロール20が設けられた乾燥部22が配置されている。乾燥部22で乾燥されたフィルム23は、巻取りロール21によって巻き取られる。

【0044】流延バンド15上の乾燥、流延バンド15から剥離されて搬送されながら乾燥する過程においてフィルム中の溶剤を揮発せしめるための熱エネルギーの供給が必要である。熱エネルギーを供給する手段としては高温のガスによる対流伝熱、ドラム、ロールなどを介した直接伝熱、遠赤外線やマイクロ波などの輻射伝熱などがある。

【0045】流延バンド15上の乾燥においては流延バンド15自体からの伝導伝熱が効率および均一性の観点から最も望ましいが、乾燥した溶剤ガスを系外に運び去るためには乾燥ガスを流通して対流伝熱も同時にを行うことが行われる。

【0046】特に流延バンド15からの剥離後にテンターナーを用いて実質的に非接触で搬送する場合には乾燥の均一性と効率および揮発溶剤ガスの輸送のために乾燥ガスによる対流伝熱を用いる。場合によっては輻射伝熱も併用することもある。これらの方法でフィルムに熱エネルギーを供給する場合、その熱エネルギーの供給速度は総括伝熱係数が5～200 kcal·m<sup>2</sup>·hr·°Cの範囲の伝熱速度で伝達されることがのぞましい。さらにのぞましくは総括伝熱係数が10～100 kcal·m<sup>2</sup>·hr·°Cの範囲の伝熱速度で伝達する。総括伝熱係数が200 kcal·m<sup>2</sup>·hr·°Cをこえるとフィルムの加熱が急速すぎて発泡が生じたり、フィルムが軟化して搬送困難となる。一方総括伝熱係数が10 kcal·m<sup>2</sup>·hr·°C未満であるとフィルムの温度変化が遅く、乾燥効率が低下する。

【0047】前記流延支持体のドープ流延部分（流延されたドープが載っている部分）と非流延部分（流延されたドープが載っていない部分、すなわち、表面が露出している部分）との温度差が5°C以下であることが好ましく、3°C以下であることがより好ましい。温度差が5°Cを超えると、ドープ端部において発泡や剥離ムラが発生する恐れがある。

【0048】また、流延支持体の左右の温度差が5°C以下であることが好ましく、3°C以下であることがより好ましい。左右の温度差が5°Cを超えると、発泡や剥離ム

ラを発生する恐れがある。

【0049】流延されたドープと流通する熱媒体との間（すなわち、流延支持体に流延ドラムを用いた場合は、ドープ、流延ドラム及び熱媒体間、流延支持体に流延バンドを用いた場合は、ドープ、流延バンド、回転ドラム及び熱媒体間）の総括伝熱係数が100～3000 kcal·m<sup>2</sup>·hr·°Cであることが好ましく、300～2000 kcal·m<sup>2</sup>·hr·°Cであることがより好ましい。この総括伝熱係数を調整するには、熱媒体の流量、流延支持体における熱媒体の流路から表面までの厚さ等により行うことができる。総括伝熱係数が100 kcal·m<sup>2</sup>·hr·°C未満であると、流延支持体の幅方向の温度分布が生じ、温度分布を均一にすることが困難であり、また、3000 kcal·m<sup>2</sup>·hr·°Cを超えると、ドラム内部の熱媒体の流速が極度に速くなるため、キャビティーションによる損傷が発生し好ましくない。

【0050】流延支持体に流延バンドを用いた場合、流延部直前の流延バンドを幅方向に均一に冷却するとともに、流延部直前以外の流延バンドを幅方向に均一に加熱することが好ましい。このような構成とすることにより、発泡や剥離不良を抑制しつつ、乾燥の効率を上げることが可能となる。

【0051】流延部直前の流延バンドを幅方向に冷却するとともに、流延部直前以外の流延バンドを幅方向に均一に加熱するには、例えば、流延部側に配置した回転ドラムを冷却するとともに、非流延部側に配置した回転ドラムを加熱することにより行うことができる。この時、冷却熱媒体温度は-10～30°Cが好ましく、0～20°Cがより好ましく、加熱媒体温度は15～80°Cが好ましく、30～50°Cがより好ましい。冷却熱媒体温度が-10°C未満であると、乾燥ゾーン中の溶剤ガスが凝縮したり、水分が凝縮、氷結したりしてドラムまたはバンドが腐食したり、伝達の効率が低下する恐れがある。また、30°Cを超えると、冷却効果が十分でなく、発泡や剥離不良の発生する恐れがある。加熱媒体温度が15°C未満であると、加熱効果が十分でなく、乾燥効率を低下させ剥離不良を発生する恐れがある。また、80°Cを超えると、流延されたドープの温度が上昇し、発泡や剥離不良を発生する恐れがある。

【0052】前記流延ドラム又は流延バンドを駆動、支持する回転ドラムの内部に形成された熱媒体の流路と表面との間の厚さが5～50mmであることが好ましく、10～40mmであることがより好ましい。厚さが5mm未満では、十分な表面平滑性が得られないものであり、また、厚さが50mmを超えると、熱伝達が著しく低下し幅方向の温度を均一にすることが困難である。

【0053】流延バンドの厚さは、0.5～2.0mmであることが好ましく、1.0～1.6mmであることがより好ましい。流延バンドの厚さが0.5mm未満で

あると、バンドにテンションをかけた際に、バンド面にツレシワ状の凹凸が発生してバンド面の平面性を損なう恐れがある。また、厚さが2.0mmを超えると、平面性を保ちつつ駆動するために、非常に高いテンションが必要になり、バンドの耐久性を低下させる恐れがある。

【0054】流延バンドと回転ドラムとの接触時間（接触距離）が非接触時間（非接触距離）の6%以上であることが好ましく、8%以上であることがより好ましい。接触時間が非接触時間の6%未満であると、流延バンド温度の幅方向分布を均一にすることが困難になる。

【0055】本発明の流延製膜方法は、流延支持体温度の幅方向分布を均一にするものである。流延支持体としては、流延ドラム、流延バンド等があり、流延ドラムにおいて支持体温度の幅方向分布を均一にするには、流延ドラムの内部に熱媒体を流通させることにより行うことができ、流延バンドにおいて支持体温度の幅方向分布を均一にするには、流延バンドを駆動する回転ドラムの内部に熱媒体を流通させることにより行うことができる。また、流延バンドにおいては、回転ドラムの間に配置されたガイドロールの内部に熱媒体を流通させることもできる。

【0056】本発明による溶液製膜方法で製膜されたフィルムは、偏光板保護膜として用いることができる。この偏光板保護膜をポリビニルアルコールなどから形成された偏光膜の両面に貼付することで偏光板を形成することができる。さらに、フィルム上に光学補償シートを貼付した光学補償フィルム、防眩層をフィルム上に積層させた反射防止膜などの光機能性膜として用いることもできる。これら製品からは、液晶表示装置の一部を構成することも可能である。

【0057】また、本発明の溶液製膜方法は、2種類以上のドープを調整して同時重層塗布による溶液製膜法にも適用可能である。例えば、同時3層塗布においてフィルムを形成する場合、内層用のドープにはセルローストリニアセテートを多めに含有させ、内層の表面と裏面に形成される外層用のドープには、比較的セルローストリニアセテートを少なめに含有させる。これらドープを同時に3層を共流延法により塗布して形成されたフィルムは成型加工性が良好になる。しかしながら本発明の溶液製膜法における共流延法は、この態様に限定される訳ではない。

【0058】さらに、本発明において特開昭52-1078号あるいは同53-134869号の各公報などに記載されているような逐次流延法も用いることができる。逐次流延法は2つ以上の流延口を支持体上に配して最初の流延口で全体の厚さよりも薄い膜厚さになるように流延し、次の流延口で残余の厚さ相当分のドープを重層して流延し、支持体上での乾燥速度を増加させて短時間で剥離することで生産性の向上を図るものである。流延口の数は2箇所以上であれば特に限定はない。

【0059】この逐次流延法による生産性の向上を安定に達成するためには支持体上に流延されて乾燥したドープ上に流延する際に泡を巻き込まないように、また流延後にドープ面が発泡しないように流延することが極めて重要となる。これらの問題を起こさず、安定に流延を行うためには支持体上に流延され乾燥されたフィルムの温度が0~40°Cであるときに重層流延することがのぞましい。さらにのぞましくは10~30°Cである時に重層流延する。また、逐次重層流延によって単層流延よりも実質的に生産性を増加させるためには支持体上に流延され乾燥されたフィルムの残留溶剤の量が10~150重量%の範囲にあるときに重層流延をすることがのぞましい。さらにのぞましくは30~120重量%の範囲にあるときに重層流延をする。

【0060】先に流延されたドープの温度が40°C以上だとその後の重層流延時に流延リボンが不安定になり、気泡を巻き込んだり、重層流延した層が発泡したりする。また、先に流延されたドープの残留溶剤量が10%以下だったり、150重量%以上だったりするとほとんど単層流延に対して生産性の向上が認められない。

#### 【0061】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されるものではない。また、各実施例および比較例において、特に明記しない点については実施例1と同じ実験条件である。

【0062】【実施例1~5、比較例1~9】図1に示す溶液製膜ラインを用い、以下のドープを流延してフィルムを製造した。

【0063】<ドープ処方1>塩化メチレン90重量部、メタノール10重量部の混合溶剤に、セルローストリニアセテート20重量部、TPP3重量部を加えて溶解した。

【0064】<ドープ処方2>塩化メチレン85重量部、メタノール15重量部の混合溶剤に、セルローストリニアセテート20重量部、TPP3重量部を加えて溶解した。

【0065】<ドープ処方3>酢酸メチル90重量部、エタノール10重量部の混合溶剤に、セルローストリニアセテート20重量部、TPP3重量部を加え、膨潤させた後、-75°Cに冷却して溶解し、さらに120°Cに加熱して調整した。

【0066】図1に示す溶液製膜ラインにおいて、流延バンド15は、ステンレススチール製で厚さ1.2mmのものを用いた。流延バンド15と回転ドラム16、17との接触時間が非接触時間の15%であった。乾燥風は、120°Cに設定し、流延バンド15の上下から吹き付けた。ドープは、乾燥膜の厚さが80μmになるように調整し、また、流延バンド15上の乾燥時間は3分であった。また、実施例1ないし5において流延ダイ14の先端部と流延バンド15との距離の変動は120μ

m以下とした。そして、実験中で流延バンド上の発泡現象とフィルムの剥ぎ取り状態について観察し、下記に示す評価を行なった。

【0067】<発泡現象>流延バンド上で乾燥中の発泡現象を観察した。

○：流延バンド上で発泡現象がなかった。

×：流延バンド上で発泡現象が認められた。

【0068】<剥離状態>流延バンドから剥ぎ取った後の状態を観察した。

○：流延バンド上にドープの剥ぎ残りがなかった。

△：流延バンドのエッジ部にドープの付着物がわずかに認められたが成長しない状態であった。

×：剥ぎ残りが成長した状態であった。

【0069】各種条件を変更して実施した、実施例2ないし実施例5および比較例1ないし比較例9の各実験について実験条件と評価結果について表1に示す。

【0070】

【表1】

	ドープ 処方	回転ドラム6 温度	総括 伝熱係数	回転ドラム7 温度	総括 伝熱係数	剥ぎ取り 揮発分 (%)	流延 バンド温度 左右差	発泡 現象	剥離 状態
実施例1	1	15	500	40	500	32	3	○	○
比較例1	1	35	500	40	500	26	3	×	×
比較例2	1	25	50	40	50	29	6	×	△
比較例3	1	15	500	85	500	25	7	×	×
実施例2	1	20	1200	45	1200	29	1.5	○	○
実施例3	2	15	500	40	500	33	3	○	○
比較例4	2	35	500	40	500	26	3	×	×
比較例5	2	25	50	40	500	29	6	×	△
比較例6	2	15	500	85	50	25	7	×	×
実施例4	2	20	1200	45	1200	30	1.5	○	○
実施例5	3	25	800	60	800	55	2.5	○	○
比較例7	3	40	80	60	800	54	6.5	×	△
比較例8	3	25	800	90	800	48	2.5	×	△
比較例9	3	25	800	5	1200	60	2	○	×

【0071】また、実施例1、3及び5で得たフィルムを偏光板保護膜とする偏光板サンプルを作製し、耐久性を評価した。偏光板サンプルは、ポリビニルアルコールを延伸してヨウ素を吸着させた偏光素子の両面に、ポリビニルアルコール系接着剤により実施例1、3及び5で得たフィルムを貼合して作製した。

【0072】この偏光板サンプルを60°C、90%RHの雰囲気下で500時間暴露した後、偏光度を測定した。その結果、いずれの実施例においても、偏光度は99.6%以上であり、十分な耐久性が認められた。

【0073】<偏光度の測定方法>分光光度計により可視領域における並行透過率Y<sub>p</sub>、直行透過率Y<sub>c</sub>を求める、次式に基づき偏光度Pを決定した。

$$P = \sqrt{((Y_p - Y_c) / (Y_p + Y_c))} \times 100\% \quad (1)$$

【0074】[比較例10] 厚さ0.4mmの流延バンドを用いた他は、実施例2と同一条件で流延した。この時、流延バンドのドープ流延部とドープのない部分との温度差は7°Cであった。なお、実施例2は、ドープ流延部とドープのない部分との温度差は4°Cである。この比較例においては、流延バンド上で発泡現象が認められ

た。

【0075】[比較例11] 1.2mm厚さの流延バンドを用い、流延バンドと回転ドラムとの接触時間が非接触時間の5%とした他は、実施例2と同一条件で流延した。この時、流延バンドのドープ流延部とドープのない部分との温度差は8°Cであった。この比較例においては、流延バンド上で発泡現象が認められた。

【0076】[実施例6] 回転ドラムの内部に形成された熱媒体の流路と表面との間の厚さを35mmとした他は、実施例2と同一条件で流延した。この実施例においては、十分な熱伝達を得ることができ、発泡現象は発生しなかった。また、回転ドラムの強度も十分であった。

【0077】[比較例12] 回転ドラムの内部に形成された熱媒体の流路と表面との間の厚さを55mmとした他は、実施例10と同一条件で流延した。この比較例においては、熱伝達が著しく低下し、温度を均一にすることができず発泡現象が発生した。

【0078】[比較例13] 回転ドラムの内部に形成された熱媒体の流路と表面との間の厚さを4mmとした他は、実施例10と同一条件で流延した。この比較例においては、十分な表面平滑性が得られなかった。

【0079】[実施例7] 実施例1と同様な流延条件であってコア層7.6μm、フィードブロックを用いて両面の表層に乾燥後、厚さで3μmずつの外層を付与した。コア層のドープはマット剤がないこと以外は処方1と同一であり、外層のドープは処方1と同一であった。この実施例においては、発泡現象は発生せず、かつ、ドープの剥ぎ残りがなく剥離性も良好であった。

【0080】次に、ドープに各種の添加剤を付与した実施例8の実験を行なった。また、実施例9においては共流延による重層流延の実験を行なった。さらに、実施例10においてドープを逐次重層流延してフィルムを製膜する実験を行なった。さらには、実施例11ではドープを調製する溶媒の混合比を変えた実験を行なった。これら各実験からフィルムを作成し、偏光板を作成した。さらに、フィルムから反射防止膜を作製してその評価も行なった。なお、以降の実験においては、特に明記していない点は上述した実施例1と同じ方法で実験した。

【0081】[実施例8] (ドープの調製) 搅拌羽根を有するステンレス性溶解タンクに、混合溶媒(酢酸メチル5重量部、シクロペニタノン10重量部、アセトン5重量部、メタノール5重量部、エタノール5重量部)によく搅拌しつつ、セルローストリニアセテート粉体(平均サイズ2mm、置換度2.83、6位のアシル化の置換度0.85、2、3位の置換度1.98、粘度平均重合度320、含水率0.4重量%、メチレンクロライド溶液中6重量%の粘度305mPa·s)20重量部を徐々に添加してドープを調製した。この時、適宜添加剤も加えた。添加剤には、可塑剤A(ジペンタエリスリトルヘキサアセテート)2重量部、可塑剤B(トリフェニルfosfate)2重量部、微粒子(シリカ(粒径20nm))0.1重量部、紫外線吸収剤a:(2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン0.1重量部、紫外線吸収剤b:2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール0.1重量部、紫外線吸収剤c:2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール0.1重量部、モノ(ドデシルオキシエチル)リン酸エステルジカリウム塩( $C_{12}H_{25}OCH_2CH_2O-P(=O)-(OK)_2$ )0.05重量部を用いた。粉体と添加剤とを添加した後に室温(25°C)にて3時間、25°Cにて放置しセルローストリニアセテートを膨潤させた。なお、溶媒である酢酸メチルとシクロペニタノン、アセトン、メタノール及びエタノールは、すべてその含水率が0.2重量%以下のものを利用した。

【0082】前述したドープをスクリュー押し出し機で送液して、-70°Cで1.5分間となるように冷却部分を通過させた。冷却は冷凍機で冷却した-80°Cの冷媒

(3M社製パーフルオロオクタンPF-5080)を用いて実施した。そして、冷却により得られた溶液は静止型混合器を設置した熱交換器により2MPaの加圧下で120°Cまで温度を上昇させ、2分間保持したのち冷却し50°Cとしてステンレス製の容器に移送し、50°Cで30分攪拌し脱泡を行なった。このように調製したポリマー溶液を絶対沪過精度0.01mmの沪紙(東洋沪紙(株)製、#63)で沪過した。さらに絶対沪過精度0.0025mmの沪紙(ポール社製、FH025)にて沪過した。

【0083】上記の溶解法で調製されたドープを50°Cにし、流延ギーザを通して鏡面ステンレス支持体上に流延した。流延条件は実施例1と同様である。支持体温度は10°Cであり、流延スピードは40m/minでその塗布幅は100cmとした。乾燥は120°Cの乾燥風を送風した。2分後に鏡面ステンレス支持体から剥ぎ取った後に110°C、10分乾燥し、更に150°Cで30分乾燥して、セルローストリニアセテートフィルム(膜厚40μm)を得た。

【0084】[実施例9] 実施例9においては、共流延による重層流延法によりフィルムを製膜した。始めに、内層用のドープの調製を行なった。内層用ドープは、搅拌羽根を有するステンレス性溶解タンクに、混合溶媒(酢酸メチル4.9重量部、シクロペニタノン10重量部、アセトン5重量部、メタノール5重量部、エタノール5重量部)によく搅拌しつつ、セルローストリニアセテート粉体(平均サイズ2mm、置換度2.83、アシル化の6位の置換度0.90、2、3位の置換度の合計1.93、粘度平均重合度320、含水率0.4重量%、メチレンクロライド溶液中6重量%の粘度305mPa·s)20重量部を徐々に添加して調製した。この時適宜、添加剤(可塑剤A(ジペンタエリスリトルヘキサアセテート)3重量部、可塑剤B(トリフェニルfosfate)3重量部、微粒子(シリカ(粒径20nm))0.1重量部、紫外線吸収剤a:(2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン0.1重量部、紫外線吸収剤b:2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール0.1重量部、紫外線吸収剤c:2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール0.1重量部、モノ(ドデシルオキシエチル)リン酸エステルジカリウム塩( $C_{12}H_{25}OCH_2CH_2O-P(=O)-(OK)_2$ )0.05重量部)を添加した。添加後、室温(25°C)にて3時間、25°Cにて放置しセルローストリニアセテートを膨潤させた。なお、溶媒である酢酸メチルとシクロペニタノン、アセトン、メタノール及びエタノールは、すべてその含水率が0.2重量%以下のものを利用した。なお、後述する冷却溶解法で得

られたこの溶液の粘度は 60 Pa·s (45°C) であった。

【0085】次に、外層用ドープの調製を行った。前述した内層用ドープの組成比をセルローストリアセテートを 18 重量部、酢酸メチルを 51 重量部に変更した以外は(内層用ドープと同じ組成比で調製した。なお、後述する冷却溶解法で得られたこの溶液の粘度は 25 Pa·s (45°C) であった。

【0086】さらに、内層用ドープの冷却溶解を行なった。内層用ドープをスクリュー押し出し機で送液して、-70°Cで3分間となるように冷却部分を通過させた。冷却は冷凍機で冷却した-80°Cの冷媒(3M社製パーフルオロオクタンPF-5080)を用いて実施した。そして、冷却により得られた溶液は静止型混合器を設置した熱交換器により120°Cまで温度を上昇させ、3分間保持したのち冷却し50°Cとしてステンレス製の容器に移送し、脱泡を行った。このように調製したポリマー溶液を絶対沪過精度0.01mmの沪紙(東洋沪紙(株)製、#63)で沪過した。さらに絶対沪過精度0.0025mmの沪紙(ポール社製、FH025)にて沪過した。

【0087】これらのドープを三層共流延ダイを用いて、内層用ドープが内側に外層用ドープが両外側になるように配置してハードクロム鍍金を施した金属ドラム支持体上に同時に吐出させて重層流延した後に流延膜を支持体から剥ぎ取り、乾燥して、本発明の三層構造のセルロースアセテートフィルム積層体(内層の厚さ: 80 μm、各表面層の厚さ: 2 μm)を製造した。なお、この時の流延条件は、ドラムの厚さ40mm、ドラム表面温度-5°C、総括伝熱係数1500 kcal/m²·hr·°C、剥ぎ取り揮発分75%、ドラム左右温度差0.5

セルローストリアセテート(置換度2.83、6位のアセチル置換基比率=0.85、粘度平均重合度320、含水率0.4質量%、メチレンクロライド溶液中6質量%の粘度305mPa·s、平均粒子径1.5mm)である粉体	20質量部
メチレンクロライド	63質量部
メタノール	5質量部
エタノール	5質量部
ブタノール	5質量部
可塑剤A(ジベンタエリスリトールヘキサアセテート)	1.2質量部
可塑剤B(トリフェニルfosfate)	1.2質量部
UV剤a: (2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン	0.2質量部
UV剤b: 2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール	0.2質量部
UV剤c(2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール	0.2質量部
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OP(=O)(OK) <sub>2</sub>	0.4質量部
微粒子(シリカ(粒径20nm)、モース硬度約7)	0.05質量部

°Cで行なった。また、流延ダイと流延支持体との距離の変動は60 μm以下であった。

【0088】上記条件で流延したところ発泡現象もなく、剥離の状態も極めて良好であった。金属支持体から剥ぎ取られたフィルムはテンターにより搬送しつつ、100°Cで3分、130°Cで5分、150°Cで10分と段階的に乾燥して溶剤を蒸発したセルロースアシレートフィルムが得られた。

#### 【0089】[実施例10]

(ドープの調製)攪拌羽根を有する4000Lのステンレス製溶解タンクに、下記の溶媒混合溶液によく攪拌・分散しつつ、セルローストリアセテート粉体(フレーク)および成形したセルローストリアセテートの粉碎チップを徐々に添加し、全体が2000kgになるように調製した。なお、溶媒であるメチレンクロライド、メタノール、エタノール及びブタノールは、すべてその含水率が0.2質量%以下のものを利用した。まず、セルローストリアセテートの粉末は、分散タンクに粉体を投入されタンク内を1300Paに減圧し、攪拌剪断速度を最初は1.5m/secの周速で攪拌するディゾルバータイプの偏芯攪拌軸および、中心軸にアンカー翼を有して周速1m/secで攪拌する条件下で30分間分散した。分散の開始温度は20°Cであり、最終到達温度は35°Cとなるように外部から冷却をした。分散終了後、高速攪拌は停止し、アンカー翼の周速を0.5m/secとしてさらに100分間攪拌し、セルローストリアセテートフレークを膨潤させた。ドープ中の水分量は0.1質量%であることを確認した。

【0090】実施例10において使用した成分の組成比を以下に示す。

【0091】(溶解・沪過工程)膨潤したドープをタンクからギアポンプを使ってスクリュー押し出し機へ送液した。このときのスクリュー1次圧は0.5 MPaであった。スクリューは、-80°Cの冷媒(パーフルオロオクタン)を用いて通水した。ジャケット内平均流速は2 m/secとし、スクリュー内部での溶液平均滞留時間は35秒であった。スクリューを出たドープは、静止型混合器を挿入したジャケット付き配管により55°Cまで加熱され、さらに1.1 MPaの加圧下で110°Cまで加熱した。加熱時間は15分であった。そして実施例1と同一のろ過を実施した。すなわち、公称孔径10 μmの焼結金属繊維フィルターを通過させた。この際、沪過1次圧は1.5 MPa、2次圧は1.2 MPaとした。高温に曝されるフィルター、ハウジングおよび配管はハスティ合金製であり耐食性に優れたものを利用し、保温加熱用の熱媒を流通させるためのジャケットを有するものを利用した。

【0092】(濃縮・沪過)このようにして得られたドープを110°Cで常圧のタンク内でフラッシュさせて、蒸発した溶剤を凝縮器で回収分離した。フラッシュ後のドープの固形分濃度は、22.5質量%となった。なお、凝縮された溶剤はドープ調製工程の溶剤として再利用すべく回収工程に回された(回収は蒸留工程と脱水工程などにより実施されるものである)。フラッシュタンクには中心軸にアンカー翼を有して周速0.5 m/secで攪拌して脱泡を行った。タンク内のドープの温度は35°Cであり、タンク内の平均滞留時間は50分であった。このドープを採集して35°Cで測定した剪断粘度は剪断速度0.1 (sec<sup>-1</sup>) で39 (Pa·s) であった。

【0093】つぎに、このドープは弱い超音波照射することで泡抜きを実施した。脱泡したドープは1.5 MPaに加圧した状態で、最初公称孔径5 μmの焼結金属フィルターを通過させ、ついで同じく2.5 μmの焼結金属フィルターを通過させた。それぞれの1次圧、1.5、1.2であり、2次圧はそれぞれ1.0、0.8 MPaであった。沪過後のドープの温度は35°Cに調整して2000リットルのステンレス製のストックタンク内に貯蔵した。ストックタンクは中心軸にアンカー翼を有して周速0.3 m/secで常時攪拌された。

【0094】(流延)図2に示すように全長50mのステンレスバンド31上の20m離れた位置に第1流延ダイ32と第2流延ダイ33とを設置してそれぞれの流量

セルローストリアセテート(置換度2.83、6位のアシル化の置換度0.93  
、2、3位のアシル化の置換度1.90、粘度平均重合度320、含水率0.4  
質量%、メチレンクロライド溶液中6質量%の粘度30.5 MPa·s)

酢酸メチル  
メチルエチルケトン  
メタノール

が最終膜厚さで40 μm相当になるように流延した。バンドの運転速度は40 m/分であり、80°Cの乾燥風によって乾燥した。このときの乾燥風からの総括伝熱係数は25 kcal·m<sup>2</sup>·hr·°Cであった。また、流延部近傍の駆動ドラムには15°Cで通水し、このときの総括伝熱係数は700 kcal·m<sup>2</sup>·hr·°Cであった。また、もう一方のドラムでは40°Cで通水し、このときの総括伝熱係数は800 kcal·m<sup>2</sup>·hr·°Cであった。バンドの左右温度差は4°C以下であった。支持体上での発泡や耳部の剥離ムラもなく安定に流延ができた。

【0095】流延時における流延ダイの先端と流延バンドとの間の距離の変動率、流延ドープの送液量の変動率、流延支持体の移動速度の変動率、および流延リボン前後の圧力差の変動率がいずれも1.5%以下であった。また流延ダイの先端と流延バンドとの間の距離の変動量は80 μmであった。

【0096】また、第1流延ダイ32で流延されたドープは第2流延ダイ33で流延する際に残留溶剤量は50重量%であり、温度は22°Cであった。フィルムはバンドから剥離後、テンターにより搬送しつつ、乾燥ノズルから供給される100°Cの乾燥ガスにより総括伝熱係数が40 kcal·m<sup>2</sup>·hr·°Cで乾燥した。さらにローラー乾燥ゾーンで135°Cの乾燥ガスにより総括伝熱係数が10 kcal·m<sup>2</sup>·hr·°Cで乾燥した。こうして残留溶剤0.3重量%以下にまで乾燥したフィルムを25°Cの冷却風により平均3.5°C/秒の冷却速度で冷却し28°Cとして巻き取った。巻き取ったフィルムの厚みムラを測定したところ段状ムラの発生も無く、透明度が高く平面性の良好な品質であった。

【0097】[実施例11]

(ドープの調製)攪拌羽根を有するステンレス性溶解タンクに、下記の溶媒混合溶液によく攪拌しつつ、セルローストリアセテート粉体(平均サイズ2 mm)を徐々に添加してドープを調製した。添加後、室温(25°C)にて1時間、35°Cにて放置しセルローストリアセテートを膨潤させた。なお、溶媒である酢酸メチルとメチルエチルケトン、メタノール、エタノール、n-ブタノールは、すべてその含水率が0.2質量%以下のものを利用した。

【0098】実施例11のドープの調製に用いた各成分の成分比を下記に示す。

18質量部  
55質量部  
10質量部  
5質量部

エタノール	5質量部
n-ブタノール	5質量部
可塑剤A (ジベンタエリスリトールヘキサーセテート)	1質量部
可塑剤B (トリフェニルfosfate)	1質量部
微粒子 (シリカ (粒径 20 nm))	0.1質量部
UV剤a : (2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン	0.1質量部
UV剤b : 2(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール	0.1質量部
UV剤c : 2(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール	0.1質量部
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-P(=O)-(OK) <sub>2</sub>	0.05質量部
トリブチルアミン	0.05質量部

【0099】(冷却溶解) 上記のセルロースアシレート溶液のドープをスクリュー押し出し機で送液して、-70°Cで3分間となるように冷却部分を通過させた。冷却は冷凍機で冷却した-80°Cの冷媒 (3M社製パーフルオロオクタン) を用いて実施した。そして、冷却により得られた溶液は静止型混合器を設置した熱交換器により120°Cまで温度を上昇させ、3分間保持したのち冷却し50°Cとしてステンレス製の傾斜した容器の壁面を流下させつつ、液膜を更新する攪拌羽根により液膜厚さが5mmになるようにかきとりながら移送し、50°Cで-50mM Aqに減圧しつつ脱泡を行った。このように調製したポリマー溶液を絶対沪過精度0.01mmの沪紙 (東洋沪紙(株)製、#63) で沪過した。さらに絶対沪過精度0.0025mmの沪紙 (ポール社製、FH025) にて沪過した。

【0100】(フィルム製膜) 上記の溶解法で得られたドープを50°Cにし、流延ギーザーを通して鏡面ステンレス支持体上に流延した。支持体温度は20°Cであり、流延スピードは40m/分でその塗布幅は100cmとした。乾燥は120°Cの乾燥風を送風した。2分後に鏡面ステンレス支持体から剥ぎ取った後に110°C、10分、更に150°Cで15分乾燥して、セルローストリアセテートフィルム (膜厚4.0μm) を得た。

【0101】[偏光板の作製] 延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、実施例8ないし実施例11で作成したセルローストリアセテートフィルム試料を、その遅相軸が偏光膜の透過軸と平行になるように両側に貼り付けた。この偏光板サンプルを80°C、90%RHの雰囲気下で500時間暴露した。

【0102】[偏光度の評価方法] 分光光度計により可視領域における並行透過率Y<sub>p</sub>、直行透過率Y<sub>c</sub>を求め次式に基づき偏光度Pを決定した。

$$P = \sqrt{((Y_p - Y_c) / (Y_p + Y_c))} \times 100\% \quad (1)$$

いずれの実施例においても偏光度は99.6%以上であ

り、十分な耐久性が認められた。

【0103】[光学補償フィルムの作製] 延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、実施例8のセルローストリアセテートフィルムを、その遅相軸が偏光膜の透過軸と平行になるように片側に貼り付けた。さらに実施例8のセルローストリアセテートフィルムにケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。更に、光学補償シート (富士写真フィルム(株)製WVフィル) を同偏光板のセルロールアセテートフィルム側にその遅相軸が互いに平行となるように粘着剤を介して貼り合わせた。このようにして光学補償膜を貼合した光学補償フィルムを作製した。また、実施例9から作成されたセルローストリアセテートフィルムからも同じ条件で光学補償フィルムを作成した。

【0104】実施例8のフィルムから作成した光学補償フィルム1組みをTFT (薄膜トランジスター) 方式の液晶表示装置に実装した結果、良好な視野角およびコントラストを達成することができた。また、実施例9ないし11のフィルムから作成した光学補償フィルムについても同じ実験を行なったところ、良好な視野角およびコントラストが達成された。

【0105】[反射防止膜の作製] 実施例8ないし実施例11の条件にて製造した各フィルムを使って塗工による反射防止膜を下記の手順により作製した。

【0106】(防眩層用塗布液Aの調製) ジベンタエリスリトールベンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 (DPHA、日本化薬(株)製) 125g、ビス(4-メタクリロイルチオフェニル)スルフィド (MPSMA、住友精化(株)製) 125gを、439gのメチルエチルケトン/シクロヘキサン=50/50重量%の混合溶媒に溶解した。得られた溶液に、光重合開始剤 (イルガキュア907、チバガイギー社製) 5.0gおよび光増感剤 (カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製) 3.0gを49gのメ

チルエチルケトンに溶解した溶液を加えた。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.60であった。さらにこの溶液に平均粒径2μmの架橋ポリスチレン粒子（商品名：SX-200H、総研化学（株）製）10gを添加して、高速ディスパにて5000rpmで1時間攪拌、分散した後、孔径30μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩層の塗布液Aを調製した。

【0107】（防眩層用塗布液Bの調製）シクロヘキサン104.1g、メチルエチルケトン61.3gの混合溶媒に、エアディスパで攪拌しながら酸化ジルコニウム分散物含有ハードコート塗布液（デソライトKZ-7886A、JSR（株）製）217.0gを添加した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.61であった。さらにこの溶液に平均粒径2μmの架橋ポリスチレン粒子（商品名：SX-200H、総研化学（株）製）5gを添加して、高速ディスパにて5000rpmで1時間攪拌、分散した後、孔径30μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩層の塗布液Bを調製した。

【0108】（防眩層用塗布液Cの調製）ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA、日本化薬（株）製）91g、酸化ジルコニウム分散物含有ハードコート塗布液（デソライトKZ-7115、JSR（株）製）199g、および酸化ジルコニウム分散物含有ハードコート塗布液（デソライトKZ-7161、JSR（株）製）19gを、52gのメチルエチルケトン／シクロヘキサン=54/46重量%の混合溶媒に溶解した。得られた溶液に、光重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）10gを加えた。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.61であった。さらにこの溶液に平均粒径2μmの架橋ポリスチレン粒子（商品名：SX-200H、総研化学（株）製）20gを80gのメチルエチルケトン／シクロヘキサン=54/46重量%の混合溶媒に高速ディスパにて5000rpmで1時間攪拌分散した分散液29gを添加、攪拌した後に孔径30μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩層の塗布液Cを調製した。

【0109】（ハードコート層用塗布液Dの調製）紫外線硬化性ハードコート組成物（デソライトKZ-7689、72重量%、JSR（株）製）250gを62gのメチルエチルケトンおよび88gのシクロヘキサンに溶解した溶液を加えた。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.53であった。さらにこの溶液を孔径30μmのポリプロピレン製フィルターでろ過してハードコート層の塗布液Dを調製した。

【0110】（低屈折率層用塗布液の調製）屈折率1.42の熱架橋性含フッ素ポリマー（TN-049、JS

R（株）製）20093gにMEK-ST（平均粒径10~20nm、固体分濃度30重量%のSiO<sub>2</sub>ゾルのMEK分散物、日産化学（株）製）8g、およびメチルエチルケトン100gを添加、攪拌の後に孔径1μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液を調製した。

【0111】実施例8で作製した80μmの厚さのトリアセチルセルロースフィルム上に前記ハードコート層用塗布液Dをバーコーターを用いて塗布し、120°Cで乾燥の後に160W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400mW/cm<sup>2</sup>、照射量300mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ2.5μmのハードコート層を形成した。その上に、前記防眩層用塗布液Aをバーコーターを用いて塗布し、上記ハードコート層と同条件にて乾燥した後に紫外線硬化して、厚さ約1.5μmの防眩層Aを形成した。さらに、その上に前記低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、80°Cで乾燥の後に120°Cで10分間熱架橋し、厚さ0.096μmの低屈折率層を形成した。

【0112】次に実施例8のフィルムを用いて、防眩層用塗布液Aを防眩層用塗布液Bに代え、その他の条件は同じにした反射防止膜を作成した。さらに、防眩層用塗布液Aを防眩層用塗布液Cに代え、その他の条件は同じにした反射防止膜も作成した。

【0113】さらに、実施例9ないし実施例11のフィルムからも、防眩層用塗布液A、B、Cを1つずつ用いて前述した反射防止膜の作成条件を同じにしてそれぞれの反射防止膜を作成した。

【0114】〔反射防止膜の評価〕前述した作成方法で、実施例8ないし11のフィルム（防眩層A、B、C）から形成された12種類の反射防止膜について以下の項目の評価を行った。また、実施例1のフィルムからも前述した方法により反射防止膜を作成した。なお、この反射防止膜の防眩層には防眩層用塗布液Aを用いた。以下の評価方法から得られた結果については後に表2にまとめて示す。

【0115】（反射防止膜の評価）

（1）鏡面反射率及び色味

分光光度計V-550（日本分光（株）製）にアダプターARV-474を装着して、380~780nmの波長領域において、入射角5°における出射角-5度の鏡面反射率を測定し、450~650nmの平均反射率を算出し、反射防止性を評価した。さらに、測定された反射スペクトルから、CIE標準光源D65の5度入射光に対する正反射光の色味を表わすCIE1976L\*a\*b\*色空間のL\*値、a\*値、b\*値を算出し、反射光の色味を評価した。

【0116】（2）積分反射率

分光光度計V-550（日本分光（株）製）にアダプタ

—ILV-471を装着して、380~780 nmの波長領域において、入射角5°における積分反射率を測定し、450~650 nmの平均反射率を算出した。

【0117】(3) ヘイズ  
得られたフィルムのヘイズをヘイズメーター MODEL 1001DP (日本電色工業(株)製)を用いて測定した。

【0118】(4) 鉛筆硬度評価

耐傷性の指標としてJIS K 5400に記載の鉛筆硬度評価を行った。反射防止膜を温度25°C、湿度60%RHで2時間調湿した後、JIS S 6006に規定する3Hの試験用鉛筆を用いて、1kgの荷重にて、n=5の評価において傷が全く認められない(○)、n=5の評価において傷が1または2つ(△)、n=5の評価において傷が3つ以上(×)の基準で評価をして表2中に示した。

【0119】(5) 接触角測定

表面の耐汚染性の指標として、光学材料を温度25°C、

湿度60%RHで2時間調湿した後、水に対する接触角を測定し、指紋付着性の指標とした。

【0120】(6) 動摩擦係数測定

表面滑り性の指標として動摩擦係数にて評価した。動摩擦係数は試料を25°C、相対湿度60%で2時間調湿した後、HEIDON-14動摩擦測定機により5mmφステンレス鋼球、荷重100g、速度60cm/minにて測定した値を用いた。

【0121】(7) 防眩性評価

作成した反射防止膜にルーバーなしのむき出し蛍光灯(8000cd/m<sup>2</sup>)を映し、その反射像のボケの程度を、蛍光灯の輪郭が全くわからない(○)、蛍光灯の輪郭がわずかにわかる(△)、蛍光灯はぼけているが、輪郭は識別できる(△)、蛍光灯がほとんどぼけない(×)の基準で評価をして表2中に示した。

【0122】

【表2】

フィルム	防眩層	平均反射率(%)		色味 L*/a*/b*	ヘイズ (%)	鉛筆硬度 (3H)	接触角 (°)	動摩擦係数 (-)	防眩性
		鏡面	積分						
実施例8	A	1.1	2.0	10/1.9/1.3	8	○	103	0.08	○
	B	1.1	2.0	9/2.0/-4.0	8	○	103	0.09	○
	C	1.1	2.0	9/1.7/0.2	12	○	102	0.08	○
実施例9	A	1.1	2.0	10/1.9/1.3	8	○	103	0.08	○
	B	1.1	2.0	9/2.0/-4.0	8	○	103	0.09	○
	C	1.1	2.0	9/1.7/0.2	12	○	102	0.08	○
実施例10	A	1.1	2.0	10/1.9/1.3	8	○	103	0.08	○
	B	1.1	2.0	9/2.0/-4.0	8	○	103	0.09	○
	C	1.1	2.0	9/1.7/0.2	12	○	102	0.08	○
実施例11	A	1.1	2.0	10/1.9/1.3	8	○	103	0.08	○
	B	1.1	2.0	9/2.0/-4.0	8	○	103	0.09	○
	C	1.1	2.0	9/1.7/0.2	12	○	102	0.08	○
実施例1	A	1.1	2.0	10/1.9/1.3	8	○	103	0.07	○

【0123】実施例8ないし実施例11のフィルムから形成された反射防止膜は、いずれも防眩性、反射防止性に優れ、且つ色味が弱く、また、鉛筆硬度、指紋付着性、動摩擦係数のような膜物性を反映する評価の結果も良好であった。また、実施例1のフィルムを用いて形成された反射防止膜を最表層に配置した液晶表示装置を作成したところ、外光の映り込みがないために優れたコントラストが得られ、防眩性により反射像が目立たずに優れた視認性を有し、指紋付も良好であった。

【0124】また、前述した実施例8及び実施例11からセルロースアシレートの置換度と混合溶媒との関係の好ましい態様が分かる。実施例8においては、セルローストリアセテートのアシル基の置換度は、6位のアシル化の置換度(請求項12におけるX)が0.85であり、2,3位のアシル化の置換度(同Y)が1.98で

あり、アシル基置換度(X+Y)は、2.83であった。また、実施例11においては、Xが0.93、Yが1.90であり、アシル基置換度(X+Y)は、2.83であった。

【0125】混合溶媒は、実施例8においては、酢酸メチル63重量%、ケトン類(シクロヘンタノン、アセトン)22重量%、アルコール類(メタノール、エタノール)15重量%であった。また、実施例11においては、酢酸メチル68重量%、ケトン類(メチルエチルケトン)13重量%、アルコール類(メタノール、エタノール、n-ブタノール)19重量%であった。このように、セルロースアシレートからドープを調整する場合において、6位のアシル基の置換度(X)、アシル基の置換度(X+Y)と酢酸メチル、ケトン類、アルコール類からなる混合溶媒との関係により、メチレンクロライド

など環境に影響を及ぼす溶媒を用いることなく良好なフィルム、そのフィルムを用いた偏光板等を製造することができる。

【0126】【実施例12】流延製膜する際にリボン前後に圧力差をつけるためにダイにチャンバーを設置してリボンの一時側が15mm Aq 減圧になるようにチャンバー内を排気して減圧状態とした。他の実験条件は、実施例11と同じにした。実験は、乾燥風ダクト内にスピーカーを設置して強制的に50Hzの圧力変動を印加した。その結果、リボン前後の圧力変動値は3%に達し、製品フィルムには著しい厚みムラを生じ製品としては使用できないレベルであった。このリボン前後の圧力変動を軽減するために、チャンバー排気ダクト内に直径100mm、長さ1.5mのサイドブランチ（先端閉塞分岐管）を設置した。その結果、リボン前後における圧力変動値は0.8%になり、製膜したフィルムは十分に実用できるものであった。

#### 【0127】

【発明の効果】本発明は、流延支持体温度の幅方向分布を均一にすることにより、流延したドープに発泡が発生するのを防止できるとともに、剥ぎ取り残りが発生するのを防止できる。

【0128】また、本発明により酢酸メチル、ケトン類、アルコール類の混合溶媒によりセルロースアシレートを効率良く溶解することができ、そのドープから製膜

されたフィルムは優れた光学的性質や物性を有する。【0129】さらに、このフィルムから作成された偏光板保護膜、偏光板、光学機能性膜、液晶表示装置は優れた光学的性質や物性を有すると共に耐久性にも優れている。

#### 【図面の簡単な説明】

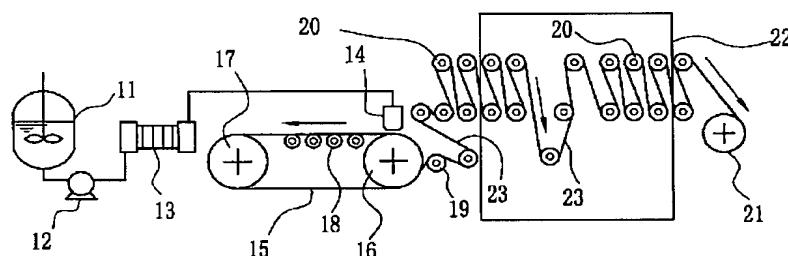
【図1】本発明による流延製膜方法を実施する流延製膜ラインの一実施形態の概略図である。

【図2】本発明の流延製膜ラインの他の実施形態の要部概略図である。

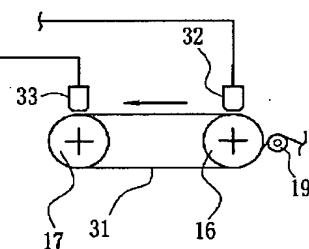
#### 【符号の説明】

- 1 1 ミキシングタンク
- 1 2 送液ポンプ
- 1 3 フィルタ
- 1 4 流延ダイ
- 1 5 流延バンド
- 1 6 流延部側回転ドラム
- 1 7 非流延部側回転ドラム
- 1 8 ガイドロール
- 1 9 剥ぎ取りロール
- 2 0 ガイドロール
- 2 1 卷取りロール
- 2 2 乾燥部
- 2 3 フィルム

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	マークコード (参考)
G 0 2 B	1/11	G 0 2 B	5/30
	5/30	G 0 2 F	1/1335
G 0 2 F	1/1335	B 2 9 K	5 1 0
// B 2 9 K	1:00	B 2 9 L	1:00
B 2 9 L	7:00	C 0 8 L	7:00
C 0 8 L	1:12	G 0 2 B	1:12

F ターム(参考) 2H049 BA02 BA27 BB33 BB43 BB51  
BC01 BC03 BC22  
2H091 FA08X FA08Z GA16 LA12  
2K009 AA04 AA05 AA15 BB28 CC03  
CC09 CC24 CC26 DD02 DD05  
4F071 AA09 AB26 AC10 AC15 AC19  
AD02 AE04 AE05 AE10 AE19  
AE22 AH12 AH19 BA02 BB02  
BC01 BC02  
4F205 AA01 AB07 AB10 AB11 AB14  
AC05 AG01 AG03 AH73 AR06  
AR07 AR08 AR11 GA07 GB02  
GB26 GC02 GC07 GE24 GN19  
GN24 GN28